

DOCKET NO.: 270410US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Peter BASSLER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/11735

INTERNATIONAL FILING DATE: October 23, 2003

FOR: CONTINUOUS RECIRCULATION OF THE OLEFIN WHICH HAS NOT BEEN REACTED
IN THE OXIDATION OF OLEFINS BY HYDROPEROXIDES, BY MEANS OF SOLVENT
SCRUBBING

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 49 379.0	23 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/11735. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)



RECD ' 6 DEC 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 49 379.0
Anmeldetag: 23. Oktober 2002
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung
des bei der Oxidation von Olefinen mit
Hydroperoxiden nicht umgesetzten Olefins
mittels Lösungsmittelwäsche
IPC: C 07 D, C 07 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 16. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

161004

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BASF Aktiengesellschaft

23. Oktober 2002
B02/0140 IB/RJ/Ben

**Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von
5 Olefinen mit Hydroperoxiden nicht umgesetzten Olefins
mittels Lösungsmittelwäsche**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der
10 Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, wobei das Olefin aus dem bei der Oxidation entstehenden Abgasstrom zu-
nächst in einem Lösungsmittel, das aus Kohlenwasserstoffen besteht, vorzugsweise
Tetradekan, absorbiert, anschließend daraus desorbiert, eventuell von Aliphaten
gereinigt, und in den Oxidationsprozess zurückgeführt wird. Besonders vorteilhaft
15 lässt sich das Verfahren zur Rückführung des bei der Herstellung von Propenoxid
eingesetzten Propens anwenden. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung, mit
der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

20 Bekanntlich nimmt bei der Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu Oxira-
nen mit steigendem Olefinumsatz die Selektivität der Oxiranbildung zugunsten
unerwünschter Nebenreaktionen deutlich ab. Um trotzdem eine hohe Selektivität
von beispielsweise über 95 % erreichen zu können, werden deshalb insbesondere
im technischen Maßstab diese Reaktionen vorzugsweise nur bis zu einem Olefi-
numsatz von ca. 85 bis 98 % betrieben.

25

Es ist auch bereits bekannt, das nicht umgesetzte Olefin aus dem Reaktionspro-
zess zu isolieren, und dann wieder in den Oxidationsprozess zurückzuführen.

So wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein Gasgemisch bestehend aus dem Olefin und Sauerstoff, der aus der Zersetzungreaktion des bei der Oxidation als Hydroperoxid verwendeten Wasserstoffperoxids stammt, abgetrennt, das Olefin in einem flüssigen Absorptionsmittel aus dem Gasgemisch absorbiert und dem 5 Sauerstoff ein Inertgas in ausreichender Menge zugesetzt wird, um die Bildung entflammbarer Gaszusammensetzungen zu verhindern (EP-B 0 719 768 B1). In einer bevorzugten Ausführung wird dieses Verfahren zur Wiedergewinnung von Propen aus der Umsetzung mit Wasserstoffperoxid zu Propenoxid verwendet. Als Inertgas wird vorzugsweise Methan und als flüssiges Absorptionsmittel ein Gemisch, das Isopropanol und Wasser umfasst, eingesetzt. Weniger vorteilhaft können nach diesem Verfahren auch Kohlenwasserstoffe, wie Heptan und Oktan, sowie Methanol und Aceton verwendet werden.

Ein Nachteil des geschilderten Verfahrens ist jedoch darin zu sehen, dass der zur 15 Absorption verwendeten Kolonne zusätzlich zum Abgasstrom ein weiteres Gas, insbesondere Methan, zugeführt werden muss. Durch diese Maßnahme soll aufgrund des Sauerstoffanteils im Gasgemisch die Ausbildung explosionsfähiger Gemische verhindert werden.

20 Auch wirkt sich bei diesem Verfahren die geringe Löslichkeit des Olefins im wasserhaltigen Isopropanol nachteilig aus. Beispielsweise müssen gemäß der Beschreibung Lösungsmittelgemische verwendet werden, die einen Gehalt an Wasser zwischen 30,6 Mol-% und 57,2 Mol-% aufweisen. Dieser hohe Wassergehalt beeinträchtigt die Löslichkeit des Olefins im Isopropanol. Deshalb müssen relativ 25 große Mengen an Lösungsmittel eingesetzt werden, um das Olefin trotzdem durch Absorption aus dem Abgasstrom gewinnen zu können.

Es war daher die Aufgabe gestellt, ein verbessertes Verfahren zur Rückgewinnung des bei der Oxidation von Olefinen zu Oxiranen verwendeten Olefins bereitzustellen, das ohne die zusätzliche Einspeisung eines Inertgases in die Absorberko-

lonne auskommt, und mit dem eine effektivere Rückgewinnung des Olefins aus dem Abgasstrom möglich ist als beim Verfahren des Standes der Technik.

Diese Aufgabe konnte erfundungsgemäß dadurch gelöst werden, dass man das bei
5 der Oxidation eines Olefins mit Hydroperoxid zum Oxiran im Abgasstrom ent-
haltene nicht umgesetzte Olefin zunächst in einer Absorptionsanlage mit einem
Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Tetradekan, unter Absorption aus dem Abgas-
strom abtrennt, daraus durch Desorption wieder freisetzt und in den Oxidations-
prozess zurückführt.

10

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur kontinuierlichen Rückfüh-
rung des bei der Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht um-
gesetzten Olefins, das im während der Oxidation entstehenden Abgasstrom ent-
halten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst:

15

- (i) Abtrennung des Olefins aus dem Abgasstrom durch Absorption in einem Kohlenwasserstoff,
- (ii) Desorption des Olefins aus dem Kohlenwasserstoff,
- (iii) Rückführung des in Stufe (ii) erhaltenen Olefins in den Oxidationsprozess.

20

Vorzugsweise wird dabei der in Stufe (ii) nach Desorption des Olefins erhaltene Kohlenwasserstoff in Stufe (i) zurückgeführt.

25

Die Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu Oxiranen ist bekannt und kann nach bekannten Methoden durchgeführt werden. Solche Methoden sowie ein technisches Verfahren werden beispielsweise in der WO 00/07965 beschrieben.

30

Zur Abtrennung der bei der Oxidation entstehenden Oxirane aus den Reaktionsge-
mischen können beispielsweise Destillationskolonnen verwendet werden. Hierbei
werden Abgasströme am Kopf der Kolonnen erhalten. Diese Abgasströme enthalten
als Komponenten stets nicht umgesetztes Olefin und eine geringe Menge Sauerstoff,

der aus der Zersetzungreaktion des eingesetzten Hydroperoxides stammt. Zur besseren Regelung der Destillation werden üblicherweise Inertgase, vorzugsweise Stickstoff, verwendet. Da diese gleichfalls über den Kopf der Kolonnen entnommen werden, enthalten die Abgasströme somit auch diese Gase. Damit ist es beim erfundungsgemäßen Verfahren nicht mehr notwendig, ein zusätzliches Gas zur Vermeidung explosionsfähiger Gemische in die Absorptionsanlage einzuspeisen.

Des Weiteren besitzen die als Absorptionsmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffe ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für Olefine, so dass das Verfahren unter Verwendung vergleichsweise geringer Mengen Absorptionsmittel betrieben werden kann. Für die technische Anwendung ist das neue Verfahren deshalb außerordentlich vorteilhaft.

Der Begriff Kohlenwasserstoffe umfasst aliphatische, cyclische, alicyclische, gesättigte, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe, die auch mit aliphatischen Resten substituiert sein können. Die Kohlenwasserstoffe können auch in Form ihrer Gemische in das erfundungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Es ist bevorzugt, dass die Kohlenwasserstoffe mehr als 10 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten.

Vorzugsweise wird als Kohlenwasserstoff Tetradekan eingesetzt.

Der Begriff Tetradekan umfasst dabei ein Gemisch langkettiger Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} , wobei n eine ganzzahlige Zahl zwischen 10 und 20, vorzugsweise jedoch zwischen 13 und 15 bedeutet. In diesem Gemisch soll die Komponente Tetradekan der Formel $C_{14}H_{30}$ anteilmäßig in Mengen von vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 30 %, insbesondere aber mindestens 50 Gew.-% vorhanden sein, wobei die Gesamtmenge aller im Gemisch vorhandenen Komponenten 100 Gew.-% beträgt. Demzufolge ist es nicht erforderlich, dass das für das erfundungsgemäße Verfahren verwendete Tetradekan in besonders hoher Reinheit vorliegt. Besagtes Gemisch kann bei-

spielsweise bei der Erdölraffination erhalten werden, wobei das Gemisch der entsprechenden Fraktion entnommen wird. Als weitere Komponenten können demzufolge neben dem Tetradekan weitere gesättigte Kohlenwasserstoffe, die auch verzweigt oder unverzweigt, langkettig, cyclisch oder alicyclisch sein können, 5 vorliegen. Ein solches Gemisch kann auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten.

Der zur Absorption verwendete Kohlenwasserstoff bzw. das zur Absorption verwendete Kohlenwasserstoffgemisch, insbesondere Tetradekan oder ein Kohlenwasserstoffgemisch enthaltend Tetradekan, weist vorzugsweise einen Siedepunkt zwischen 200 und 300 °C, vorzugsweise 220 bis 270 °C auf. Ein solcher Kohlenwasserstoff bzw. ein solches Kohlenwasserstoffgemisch zeigt ein außerordentlich günstiges Lösungsvermögen für die bei der Olefinoxidation mit Hydroperoxiden eingesetzten Olefine, insbesondere für Propen. Insbesondere Tetradekan oder 15 Kohlenwasserstoffgemische enthaltend Tetradekan zeigen dieses vorteilhafte Lösungsvermögen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun zweckmäßigerweise der aus einem Oxidationsprozess eines Olefins zu einem Oxiran (Epoxidation) stammende Abgasstrom, der auch eine Kombination mehrerer Abgasströme darstellen kann, mittels eines Verdichters auf einen Druck von 2 bis 10 bar, vorzugsweise ca. 3 bis 6 bar, komprimiert, anschließend mit Kaltwasser auf eine Temperatur von vorzugsweise 5 bis 35 °C gekühlt, und zur Abtrennung des Olefins einer Absorptionsanlage zugeführt.

25 Solche Absorptionsanlagen bestehen vorzugsweise aus dem Absorptions- und einem nachgeschalteten Desorptionsapparat. Endprodukte einer solchen Anlage sind stets das durch selektive Absorption abgetrennte Gas sowie das Restgasgemisch. Außerdem fällt das regenerierte Absorptionsmittel an, das im Kreislauf in 30 den Absorptionsapparat zurückgeführt wird.

- 6 -

In der Absorptionsanlage können vorzugsweise im Gegenstrom arbeitende Füllkörper-, Bodenkolonnen und Blasensäulen sowie in Sonderfällen Venturiwäscher eingesetzt werden. In der Gesamtanlage sind die Absorptions- und Desorptionssapparate zu einer kontinuierlich arbeitenden Einheit verbunden.

5

Dabei wird der Abgasstrom aus dem Oxidationsprozess zunächst dem Absorptionsapparat vorzugsweise im unteren Teil, der Kohlenwasserstoff jedoch im oberen Teil zugeführt. Dadurch kommt es zu einem ausgeprägten Gegenstrom der Ströme. Eine weitere Zuführung von zusätzlichem Inertgas, wie es beim Stand der

10

Technik geschilderten Verfahren erforderlich ist, ist nicht notwendig, da der Abgasstrom bereits aus dem Prozess Komponenten, vorzugsweise Stickstoff, enthält, die die Ausbildung einer explosionsfähigen Atmosphäre verhindern.

Der im Absorptionsapparat herrschende Druck von 2 bis 10 bar, vorzugsweise ca.

15

3 bis 6 bar, erhöht die Löslichkeit der lösbarer Bestandteile des Abgasstroms, insbesondere des nicht umgesetzten Olefins, im Kohlenwasserstoff, der vorzugsweise Tetradekan ist. Am Kopf der Kolonne verlässt dann der reine, nicht lösbarer Gasbestandteil den Absorptionsapparat. Dies sind vorzugsweise Stickstoff, Sauerstoff und in geringen Mengen Olefin, beispielsweise Propen, falls dieses in den

20

Oxidationsprozess eingesetzt wird.

Durch den Anteil an inerten Gasen im Abgasstrom der Oxidation verläuft die Stofftrennung außerhalb des Bereiches, in welchem sich explosionsfähige Gemische mit Sauerstoff bilden können. Deshalb erübrigt sich eine zusätzliche Einspeisung weiterer Gase zur Ausbildung nichtexplosionsfähiger Gemische. Dieser nicht lösbarer Gasanteil kann beispielsweise einer Verbrennung zugeführt werden.

Der am Kolonnensumpf anfallende und mit Olefin beladene Kohlenwasserstoff wird der Desorptionsstufe zugeführt. Für die Desorption stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung, die nahezu äquivalent sind und deren Einsatz von der Verfügbarkeit einer Kälteanlage abhängt.

30

- 7 -

- Steht eine Kälteanlage mit Sole (ca. - 35 °C) zur Verfügung, wird die Desorption vorzugsweise in einer Destillationskolonne bei einem Druck von 1 bis 3 bar durchgeführt. In diesem Fall wird das Olefin in der Kolonne vom Kohlenwasserstoff gereinigt und über den Kopf der Kolonne in flüssiger Form abgetrennt, mit
- 5 einer herkömmlichen Pumpe als Flüssigkeit auf ein höheres Druckniveau gebracht und entweder direkt der Reaktionsstufe oder einer weiteren Reinigungsstufe zugeführt. Am Sumpf fällt der vom Olefin befreite Kohlenwasserstoff an, welcher abgekühlt und anschließend in die Absorptionskolonne zurückgeführt wird.
- 10 Steht keine Kälteanlage zur Verfügung, so empfiehlt es sich die Desorption als einstufige Entspannungsverdampfung, auch als Flash bezeichnet, bei einem Druck von 1 bis 3 bar und einer Temperatur von 50 bis 100 °C, vorzugsweise 70 bis 90 °C durchzuführen. In diesem Fall wird das Olefin dampfförmig abgetrennt, und in einem anschließendem Wärmetauscher gekühlt, beispielsweise auf ca. 35 °C oder
- 15 auf Raumtemperatur. Mit Hilfe eines Verdichters wird der abgekühlte Gasstrom auf einen Druck von ca. 11 bis 12 bar verdichtet, so dass er unter Verwendung von normalem Flusswasser als Kühlmittel verflüssigt werden kann. Als Verdichter eignen sich beispielsweise Hubkolbenverdichter. Der in der Verdampfung übrigbleibende Kohlenwasserstoff enthält in diesem Fall noch geringe Konzentrationen des Olefins. Wird Propen als Olefin eingesetzt, so beträgt der Anteil ca.
- 20 Gew.-1 %. Er wird in einem Wärmetauscher abgekühlt und der Absorptionsstufe zurückgeführt. Der verflüssigte Gasstrom kann nun entweder direkt der Reaktionsstufe oder einer weiteren Reinigungsstufe zugeführt werden.
- 25 Demgemäß ist das erfindungsgemäße Verfahren in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass das Olefin bei einem Druck von 3 bis 6 bar und einer Temperatur von 5 bis 35 °C absorbiert und bei einem Druck von 1 bis 3 bar in einer Desorptionskolonne über Kopf flüssig oder aber in einer Entspannungsverdampfung dampfförmig abgetrennt wird.

In einer weiteren Ausführung, die jedoch weniger bevorzugt ist, ist es möglich, die Absorptionsanlage auch in Form einer Extraktionsanlage zu betreiben. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn das abzutrennende Olefin beim Entspannen der Apparatur aus dem Kohlenwasserstoff nicht gasförmig desorbiert werden kann, sondern sich beispielsweise als flüssige Phase abscheidet. Geeignete Anlagen bestehen beispielsweise aus einer Gegenstromextraktionsapparatur mit nachgeschalteten Rektifizierkolonnen zur Aufbereitung des Kohlenwasserstoffs und des flüssigen Olefins.

Das Olefin, das vorzugsweise in einer Reinheit von mindestens 95 % anfällt, kann nun ohne weitere Reinigungsschritte dem Oxidationsprozess mit dem Hydroperoxid erneut zugeführt werden.

Besonders vorteilhaft beim erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass das Olefin in dem Maße, wie es aus dem Abgasstrom der Oxidation abgetrennt wird, wieder in den Oxidationsprozess zurück geführt werden kann. Somit ist ein außerordentlich wirtschaftlich günstiges und kontinuierlich zu betreibendes Verfahren möglich.

In einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Abgasstrom zusätzlich zum Olefin noch weitere Komponenten, beispielsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe. Dabei können die gesättigten Kohlenwasserstoffe bereits im eingesetzten Olefin enthalten sein.

Vorzugsweise wird in die Oxidationsstufe als Olefin Propen eingesetzt. Dieses enthält als gesättigten Kohlenwasserstoff bevorzugt Propan. Vorzugsweise können Fraktionen eingesetzt werden, die Propen und Propan im Volumenverhältnis von etwa 97 : 3 bis 95 : 5 enthalten. Solche Gemische werden auch als Propen mit der Reinheitsstufe "chemical grade" bezeichnet. Vorzugsweise wird bei der Propenoxidherstellung Propen dieser Reinheitsstufe verwendet.

In einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält daher der Abgasstrom aus der Umsetzung von Propen zu Propenoxid als Olefin Propen sowie als gesättigten Kohlenwasserstoff Propan.

- 5 Wie vorstehend erläutert umfasst dann der Abgasstrom neben dem Propen und Propan auch Inertgase, insbesondere Stickstoff, und eine geringe Menge Sauerstoff.

- 10 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das vom Propen und Propan befreite Abgas am Kopf des Absorptionsapparates und der mit Propen und Propan beladene Kohlenwasserstoff, welcher vorzugsweise Tetradekan ist, am Sumpf der Kolonne abgetrennt.

- 15 In der nachgeschalteten Desorptionsstufe wird nun bei einem Druck von ca. 1 bis 3 bar das Gemisch aus Propen und Propan nach einer der vorstehend beschriebenen Ausführungen entweder in flüssiger oder dampfförmiger Form vom Kohlenwasserstoff abgetrennt. Der Kohlenwasserstoff wird gekühlt und in die Absorptionsstufe zurückgeführt.

- 20 Der anfallende Strom der leichtsiedenden Komponenten Propen und Propan kann anschließend in einem C₃-Splitter, wie er beispielsweise beschrieben ist in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol A22, Seite 214, in die Komponenten Propen und Propan getrennt werden. Die Trennung kann dabei in einer Kolonne bei einem Druck von ca. 15 bis 25 bar erfolgen. Man kann zur 25 Trennung auch thermisch gekoppelte Kolonnen verwenden, und diese beispielsweise bei einem Druck von ca. 15 bzw. 25 bar betreiben. Das Propen wird dabei über den Kopf des als Kolonne ausgerüsteten C₃-Splitter abgezogen, das Propan über den Sumpf.

- 10 -

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Abtrennung vom Kohlenwasserstoff erhaltene Propen/Propan-Gemisch in einem C₃-Splitter in Propen und Propan aufgetrennt wird.

- 5 Das abgetrennte Propen kann nun wieder dem Oxidationsprozess mit dem Hydroperoxid zugeführt werden. Das Propan kann als Energiequelle zur Dampferzeugung verwendet werden.

- 10 Als Beispiele für Olefine, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Abgasströmen abgetrennt werden können, die bei der Oxidation besagter Olefine mit Hydroperoxid zu den entsprechenden Oxiranen entstehen, seien folgende Verbindungen genannt:

- 15 Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, 20 Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, 25 ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

- 30 Als Hydroperoxide kommen für die Oxidation sämtliche aus dem Stand der Technik bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung des Olefins geeignet sind, in Betracht. Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa tert.-Butylhydroperoxid oder

- 11 -

Ethylbenzolhydroperoxid. Als Hydroperoxid kann auch Wasserstoffperoxid eingesetzt werden, beispielsweise als wässrige Lösung.

Die Abgasströme können dabei auch aus Oxidationsprozessen stammen, bei denen
5 die Umsetzung des Olefins mit dem Hydroperoxid katalysiert wird, beispielsweise durch heterogene Katalysatoren.

In einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Propen aus einem Abgasstrom abgetrennt, der bei der Oxidation von Propen mit
10 Wasserstoffperoxid zu Propenoxid erhalten wird. Als bevorzugter Kohlenwasserstoff wird für diese Abtrennung Tetradekan eingesetzt.

Ebenso betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie wenigstens einen Reaktor zur Herstellung des Oxirans, wenigstens eine Absorptions- und Desorptionseinheit zur Abtrennung des Olefins sowie einen C₃-Splitter umfasst.
15

Die in den Figuren 1 und 2 dargestellten Fließbilder sollen verdeutlichen, wie Propen mittels Tetradekanwäsche aus einem Abgasstrom, der bei der Epoxidierung (Oxidation) von Propen zu Propenoxid entsteht, zurückgewonnen werden kann. Dabei ist in Figur 1 die Rückgewinnung ohne Kälteanlage und in Figur 2 die Rückgewinnung bei Verfügbarkeit einer Kälteanlage dargestellt.
20

- 12 -

Bezugszeichenliste für die Figurenbeschreibung

Figur 1: A Abgas aus Epoxidierung

- 5 B Absorptionseinheit
V Verdichter
W Wärmetauscher
K Kolonne
T Tetradekan
10 I Inertgase (N₂, O₂)
- C Desorptionseinheit
V Verdichter
E Behälter für Entspannungsverdampfung
15 W Wärmetauscher
- D C3-Splitter
P Propan (und Hochsieder)
C3" Propen "chemical grade"
20

Figur 2: A Abgas aus Epoxidierung

- B Absorptionseinheit
V Verdichter
25 W Wärmetauscher
T Tetradekan
K Kolonne
I Inertgase (N₂, O₂)
- C Desorptionseinheit
S Kühlsole (-35 °C)
30

- 13 -

W Wärmetauscher

H Hochsieder

K Kolonne

5

D C3-Splitter

P Propan

C3" Propen "chemical grade"

BASF Aktiengesellschaft

23. Oktober 2002
B02/0140 IB/RI/Ben

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Oxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst:
 - (i) Abtrennung des Olefins aus dem Abgasstrom durch Absorption in einem Kohlenwasserstoff,
 - (ii) Desorption des Olefins aus dem Kohlenwasserstoff,
 - (iii) Rückführung des in Stufe (ii) erhaltenen Olefins in den Oxidationsprozess.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in Stufe (ii) nach Desorption des Olefins erhaltene Kohlenwasserstoff in Stufe (i) zurückgeführt wird.
- 15 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenwasserstoff Tetradekan eingesetzt wird.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Olefin bei einem Druck von 3 bis 6 bar und einer Temperatur von 5 bis 35 °C absorbiert und bei einem Druck von 1 bis 3 bar in einer Destillationskolonne in flüssiger Form oder in einer Entspannungsverdampfung bei 1 bis

- 2 -

3 bar und einer Temperatur von 70 bis 90 °C in dampfförmiger Form abgetrennt wird.

5. 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom Inertgase und eine geringe Menge Sauerstoff umfasst.
6. 10. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom Stickstoff umfasst.
7. 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom ein Gemisch aus Propen und Propan umfasst.
8. 20. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Abtrennung vom Kohlenwasserstoff erhaltene Propen/Propan-Gemisch in einem C₃-Splitter in Propen und Propan aufgetrennt wird.
9. 25. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Oxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung wenigstens einen Reaktor zur Herstellung des Oxirans, wenigstens eine Absorptions- und Desorptionseinheit zur Abtrennung des Olefins und einen C₃-Splitter umfasst.

- 1 -

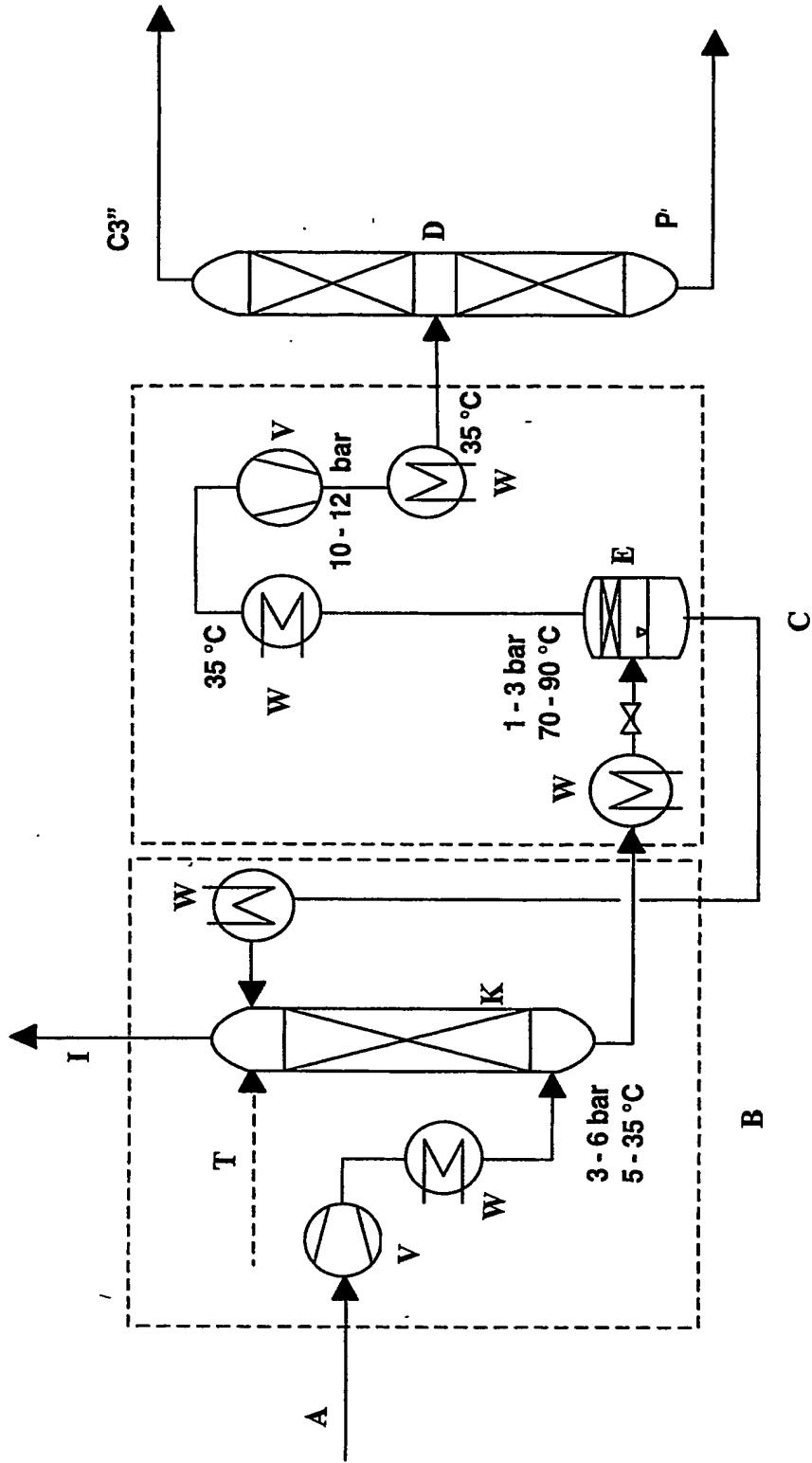
BASF Aktiengesellschaft

23. Oktober 2002
B02/0140 IB/RI/Ben

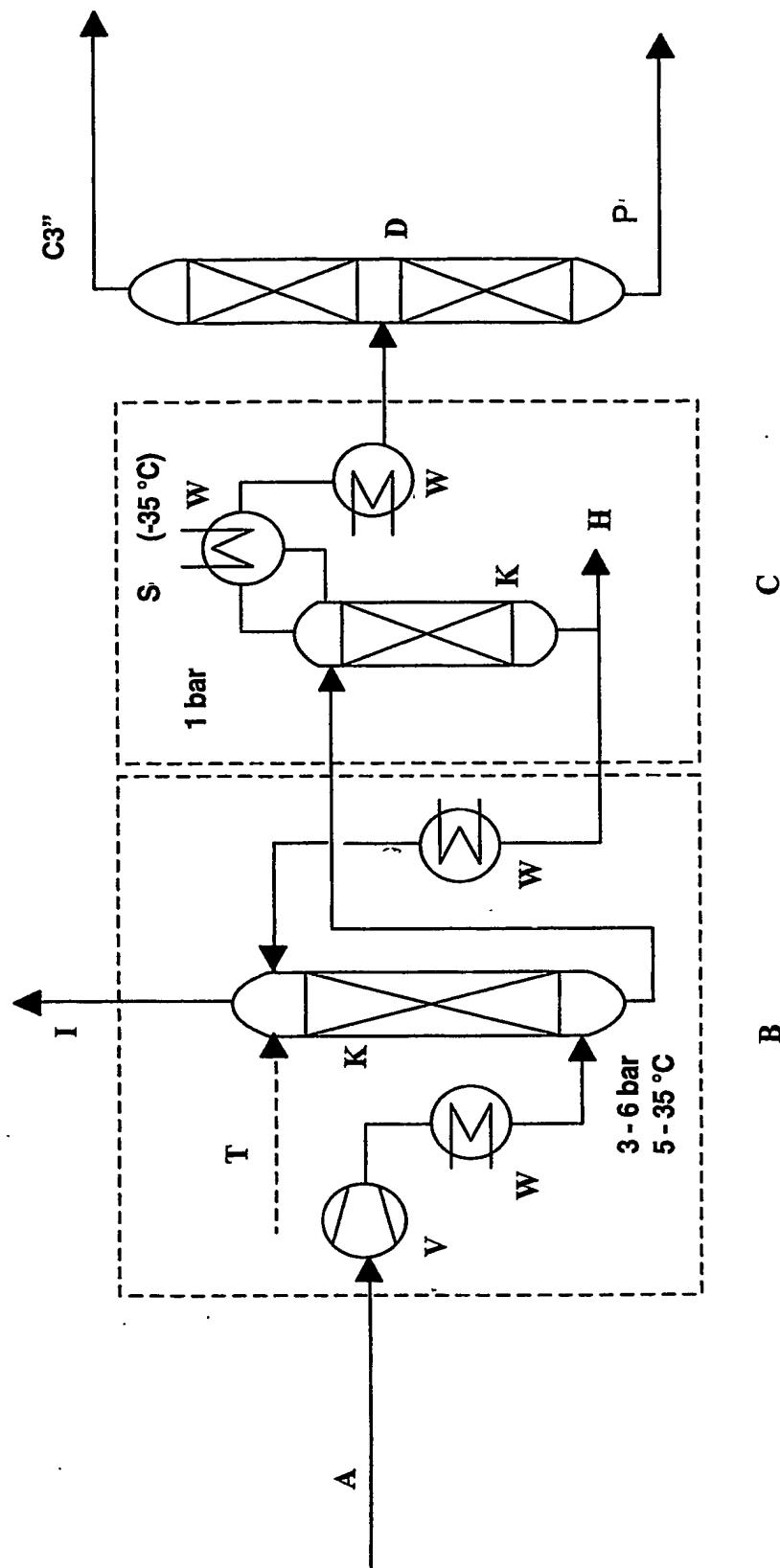
Zusammenfassung

5

- Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Oxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst:
- (i) Abtrennung des Olefins aus dem Abgasstrom durch Absorption in einem Kohlenwasserstoff,
- (ii) Desorption des Olefins aus dem Kohlenwasserstoff,
- (iii) Rückführung des in Stufe (ii) erhaltenen Olefins in den Oxidationsprozess.



Figur 1



Figur 2